Vol.36 No.11 2063-2070

# 基于羟乙氧基间苯二甲酸配体的 Cd(II)和 Pb(II) 金属有机框架的合成、晶体结构及荧光性质

张 齐<sup>1</sup> 张广威<sup>1</sup> 程军妍<sup>2</sup> 卢文欣<sup>\*,1</sup> 王 鹏<sup>\*,1</sup>
 (<sup>1</sup>山东科技大学化学与生物工程学院,青岛 266590)
 (<sup>2</sup>山东师范大学化学化工与材料科学学院,济南 250014)

**摘要:**以5-(2-羟乙氧基)-1,3-苯二甲酸二甲酯(Me<sub>2</sub>L)为配位前驱物分别与二水合醋酸镉和三水合醋酸铅在水热条件下发生原位水解-配位反应,得到2个基于5-(2-羟乙氧基)-1,3-苯二甲酸配体和Cd(II)或Pb(II)的三维金属有机框架化合物{[Cd(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]· 1.5H<sub>2</sub>O]<sub>a</sub>(1)和[Pb(L)·H<sub>2</sub>O]<sub>a</sub>(2)。对这2个化合物进行了红外、元素分析和X射线单晶衍射分析,获得了其单晶结构并进一步使用X射线粉末衍射技术证明了所获得的产物具有单一晶相。对比固态下配体和2个金属有机框架化合物的荧光发射性质,能发现金属有机框架化合物较配体有了较大的红移,且红移程度与金属离子种类有关,Pb(II)离子构建的金属有机框架化合物具有更大的红移程度。

关键词: 5-(2-羟乙氧基)间苯二甲酸;金属有机框架;晶体结构;荧光发射
中图分类号: 0614.24<sup>+</sup>2; 0614.43<sup>+</sup>3
文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2020)11-2063-08
DOI:10.11862/CJIC.2020.247

## Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Emission Properties of Cd(II) and Pb(II) MOFs Based on Hydroxyethoxy Isophthalate Acid

ZHANG Qi<sup>1</sup> ZHANG Guang-Wei<sup>1</sup> CHENG Jun-Yan<sup>2</sup> LU Wen-Xin<sup>\*,1</sup> WANG Peng<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China) (<sup>2</sup>College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract: Cadmium(II) and lead(II) based three-dimensional metal-organic frameworks (MOFs), namely { $[Cd(L)(H_2O)_2] \cdot 1.5H_2O_n$  (1) and  $[Pb(L) \cdot H_2O]_n$  (2), have been obtained through hydrothermal synthesis method using dimethyl 5-(2-hydroxyethoxy) isophthalic acid (Me<sub>2</sub>L) as a precursor and metal acetate. The crystal structures of two MOFs were revealed by single-crystal X-ray diffraction analysis and further confirmed by infrared spectrum (IR) and element analysis (EA). The XRD analysis of the MOFs ensured the single-crystal phase of the MOFs. The fluorescence emission property of two MOFs and H<sub>2</sub>L in the solid-state was investigated. Compared to the emission spectrum of Me<sub>2</sub>L, the emission maximum of compounds 1 and 2 all had red-shift but 2 shifted more severe. CCDC: 1986790, 1; 1986793, 2.

Keywords: 5-(2-hydroxyethoxy) isophthalate; metal-organic frameworks; crystal structure; fluorescence emission

随着配位化学研究的深入,化学家关注的对象 逐步从配位小分子延伸到配位大分子环、配位聚合 物和金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs) 材料, MOFs 材料的设计、合成、构效关系以及应用 成为目前无机化学及材料化学研究的热点之一。因其特殊的拓扑结构和可调节尺寸的多孔特征, MOFs材料在气体小分子储存、选择性吸附与分离、 调谐发光等方面已被较深入地研究,近年来又在非

山东省自然科学基金(No.ZR2019BB041)和山东科技大学人才引进科研启动基金资助项目。

收稿日期:2020-03-18。收修改稿日期:2020-09-07。

<sup>\*</sup>通信联系人。E-mail:lwx08lwx@126.com,pengwang@sdust.edu.cn

均相催化、小分子探针、有序纳米颗粒前驱物等领 域得到了广泛的关注<sup>[18]</sup>。构建金属有机框架或者 配位聚合物受多种因素的影响,例如金属中心的种 类、有机配体的类型和刚性、化学计量比或金属配 体比、反应条件、辅助配体、溶剂极性等<sup>[9-17]</sup>。在这些 因素中,有机配体起着尤为重要的作用,其结构的 刚性、尺度、配位取向等决定了构建的MOFs材料的 维度和可能的孔穴结构。

我们前期曾报道过在水热条件下过渡金属Cd (II)离子和稀土金属Gd(III)等离子与3,5-二羧基苯氧 乙酸形成的配位聚合物或金属有机框架的结构。 在这些聚合物中,脂肪族羧酸基团与金属离子配 位,这使聚合物结构缺乏柔性而无法容纳客体离 子。这种刚性的配位结构限制了其潜在的离子交 换或客体-客体转化能力[18]。使用柔性配位基团代 替上述刚性配位基团,是一种典型的可以提高配合 物主客体结合能力的策略,在此基础上我们研究组 研究了具有柔性1,4-0<sub>dener</sub>螯合物结构的配体5-(2-羟 基乙氧基)-1,3-间苯二甲酸(H,L)与稀土金属Eu(III)等 离子的配位反应,合成了具有良好发光特性的稀土 配位化合物<sup>[19]</sup>。在Volkmer等的研究中,这种柔性 配体用于构建Cu(II)基纳米球状金属簇合物并用于 催化反应[20-21],这启发我们研究其与过渡金属离子 的配位反应,以期得到结构优良、性能可调节的配 位化合物。考虑到原位水解-配位的方法易于获得 更大、质量更佳的配位化合物的晶体,将H<sub>4</sub>L转化为 其甲醇酯(Me,L)作为配位前驱物是利于提纯和操作 的有效方法。基于此,本文将报道以Me,L为配位前 驱物分别与乙酸镉和乙酸铅在水热条件下发生原 位水解-配位反应所获得的2个未见文献报道的三 维 Cd (II) 和 Pb (II) 金 属 有 机 框架: {[Cd(L) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]· 1.5H<sub>2</sub>O}<sub>a</sub>(1)和[Pb(L)·H<sub>2</sub>O]<sub>a</sub>(2),对其进行了红外、元 素分析和X射线单晶衍射分析等方面的表征并进行 了乙二硫醇存在下的稳定性测试,结果表明氢键更 多更复杂的化合物1更容易发生分解。对化合物1 和2的晶体进行了荧光发射性质的测定并与Me,L 进行了荧光发射性质的对比,结果表明荧光红移的 程度取决于金属离子的种类。

#### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

5-羟基间苯二甲酸二甲酯、乙醇钠、无水乙醇、 环氧乙烷、乙酸铅、乙酸镉均为市售分析纯试剂,未 经提纯直接使用,配体 Me<sub>2</sub>L 按文献方法合成<sup>[22]</sup>。红 外光谱使用 Nicolet IS50 傅里叶变换红外光谱仪,采 用透射法(KBr 压片)在 4 000~400 cm<sup>-1</sup>范围内进行测 试。使用 Perkin-Elemental 2400元素分析仪测定碳、 氢、氧元素含量。固体荧光发射性质在 HITACHI F-4600 型荧光光谱仪上完成测试,激发波长 360 nm。 X 射线粉末衍射(XRD)测试使用日本理学 Rigaku Utima IV型 X 射线衍射仪(Cu 靶  $K\alpha$  射线,  $\lambda$ =0.154 18 nm)在 40 kV 电压及 40 mA 电流条件下收集 2 $\theta$ 范围 为 5°~50°的粉末衍射数据以完成测试。

#### 1.2 配位化合物1的合成

取二水合醋酸镉(26.6 mg, 0.1 mmol)、5-(2-羟基 乙氧基)间苯二甲酸二甲酯(25.4 mg, 0.1 mmol)、去离 子水(2 mL)放入水热反应釜中在140 ℃条件下加热 72 h,然后以2.5 ℃·h<sup>-1</sup>的速率降至室温,得晶体,过 滤,晾干得1的棒状晶体(26.4 mg,66%)。元素分析 (括号内为按  $C_{10}H_{16}O_{9.5}Cd$ 计算值,%): C, 29.45 (29.98); H,4.12(4.03)。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3 511(m), 2 972 (m), 1 607(m), 1 568(vs), 1 456(m), 1 416(m), 1 383(s), 1 323(m), 1 263(m), 1 075(m), 1 055(m), 937(w), 873 (m), 801(m), 778(s), 733(s), 555(w)。

#### 1.3 配位化合物2的合成

取三水合醋酸铅(37.9 mg, 0.1 mmol)、5-(2-羟基 乙氧基)间苯二甲酸二甲酯(25.4 mg, 0.1 mmol)、去离 子水(2 mL)放入水热反应釜中在140 ℃条件下加热 72 h,然后以2.5 ℃·h<sup>-1</sup>的速率降至室温,得晶体,过 滤,晾干得2的片状晶体(24.7 mg, 55%)。元素分析 (括号内为按 $C_{10}H_{10}O_7Pb$ 计算值,%):C,26.53(26.73); H, 2.36(2.24)。 IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3 511(m), 2 924(m), 2 854(m), 1 601(m), 1 556(vs), 1 530(m), 1 451(m), 1 405(m), 1 348(s), 1 254(s), 1 079(m), 1 057(m), 986 (m),933(w),871(m),790(m),772(s),724(s),556(w)。

#### 1.4 配位化合物1和2晶体结构的测定

分别选取尺寸为0.4 mm×0.38 mm×0.05 mm (1) 和 0.35 mm×0.21 mm×0.11 mm (2)的单晶,在 298(2) K 的温度下置于 Bruker 公司 SMART APEX CCD 单 晶衍射仪上,用经石墨单色化的 Mo Kα(λ=0.071 073 nm)辐射,以φ-ω扫描方式收集衍射点,衍射数据使 用 SAINT 软件还原处理并采用 SADABS<sup>[23]</sup>软件进行 多重扫描吸收校正后获得 HKL 文件,以 SHELXS 软 件,采用直接法解出化合物晶体结构,并经差值 Fourier 合成法得到全部非氢原子坐标。用 SHELXL 程序对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全

#### 张 齐等:基于羟乙氧基间苯二甲酸配体的Cd(II)和Pb(II) 金属有机框架的合成、晶体结构及荧光性质

矩阵最小二乘法精修至收敛[2425];氢原子通过理论 表2,氢键参数列于表3。 加氢方法获得并采用跨式模型(riding model)进行精 修。晶体学数据列于表1中,主要键长和键角列于

CCDC: 1986790, 1; 1986793, 2.

#### 表1 化合物1和2的晶体学数据

#### Table 1 Crystallographic data for compounds 1 and 2

Compound	1	2
Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>9.5</sub> Cd	$C_{10}H_{10}O_7Pb$
Formula weight	399.62	449.37
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	Pbcn	$P2_{1}/c$
<i>a</i> / nm	1.714 0(6)	0.726 9(3)
<i>b</i> / nm	1.034 3(4)	1.707 5(6)
<i>c</i> / nm	1.578 7(6)	0.910 8(4)
β/(°)		92.203(5)
$V / \text{nm}^3$	2.798 6(17)	1.129 7(7)
Ζ	8	4
$D_{ m c}$ / (Mg · m <sup>-3</sup> )	1.897	2.642
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1.605	14.959
<i>F</i> (000)	1 592	832
$\theta$ range for data collection / (°)	2.30~27.51	2.39~26.00
Limiting indices	$-19 \leq h \leq 22,  -13 \leq k \leq 11,  -20 \leq l \leq 20$	$-8 \leq h \leq 8,  -14 \leq k \leq 21,  -10 \leq l \leq 11$
Reflection collected, unique	15 331, 3 187	6 047, 2 212
Completeness / %	99.0	99.9
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data, restraint, parameter	3 187, 0, 186	2 212, 3, 164
Goodness-of-fit on $F^2$	1.120	1.023
Final <i>R</i> indices $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1$ =0.056 2, $wR_2$ =0.105 5	$R_1$ =0.049 1, $wR_2$ =0.111 5
<i>R</i> indices (all data)	$R_1$ =0.079 6, $wR_2$ =0.114 4	$R_1$ =0.062 6, $wR_2$ =0.117 8
Largest diff. peak and hole / $({\rm e}  {\boldsymbol \cdot}  nm^{-3})$	1 060 and -790	2 459 and -2 106

### 表2 化合物1和2的部分键长(nm)和键角(°)

Table 2	Selected bond	lengths (nm)	) and bond	l angles (°) fo	r compounds	1 and 2
---------	---------------	--------------	------------	-----------------	-------------	---------

		1			
Cd1-01	0.239 8(4)	Cd1-O2	0.239 8(4)	Cd1-O3 <sup>ii</sup>	0.236 9(4)
Cd1-O4 <sup>ii</sup>	0.241 2(4)	Cd1-07	0.229 9(4)	Cd1-O6 <sup>iii</sup>	0.232 9(4)
Cd1-08	0.227 2(4)	O3-Cd1 <sup>i</sup>	0.236 9(4)	O4-Cd1 <sup>i</sup>	0.241 2(4)
O6-Cd1 <sup>iv</sup>	0.232 9(4)				
08-Cd1-07	87.71(16)	O8-Cd1-O6 <sup>iii</sup>	164.54(14)	07-Cd1-06 <sup>iii</sup>	88.25(15)
08-Cd1-03 <sup>ii</sup>	86.09(15)	07-Cd1-O3 <sup>ii</sup>	147.87(14)	06 <sup>iii</sup> -Cd1-O3 <sup>ii</sup>	89.44(14)
08-Cd1-O1	86.26(15)	07-Cd1-O1	85.25(15)	06 <sup>iii</sup> -Cd1-O1	108.26(15)
03 <sup>ii</sup> -Cd1-O1	125.66(13)	08-Cd1-02	109.96(15)	07-Cd1-O2	132.26(16)
06 <sup>i</sup> -Cd1-O2	83.63(14)	03 <sup>ii</sup> -Cd1-O2	79.19(13)	01-Cd1-O2	53.76(14)
08-Cd1-O4 <sup>ii</sup>	84.45(15)	03 <sup>ii</sup> -Cd1-O4 <sup>ii</sup>	54.52(13)	07-Cd1-O4 <sup>ii</sup>	93.51(15)
01-Cd1-O4 <sup>ii</sup>	170.66(15)	06 <sup>iii</sup> -Cd1-O4 <sup>ii</sup>	80.92(14)	02-Cd1-O4 <sup>ii</sup>	130.95(14)

2066		无	机	化	学	学	报		第36卷
续表2									
				2	2				
Pb1-07	0.239 9(8)		Pb1-0	2	(	0.243 0(7	)	Pb1-O4 <sup>i</sup>	0.246 1(7)
Pb1-O1	0.266 5(7)		Pb1-0	311	(	0.274 3(8	)		
07-Pb1-02	81.03		07-Pb1-	-04 <sup>i</sup>		75.0(3)		O2-Pb1-O4 <sup>i</sup>	77.42
07-Pb1-01	76.6(3)		02-Pb1-	-01		50.82		O4 <sup>ii</sup> -Pb1-O1	123.72
$\rm O7\text{-}Pb1\text{-}O3^{i}$	77.9(3)		02-Pb1-	-03 <sup>i</sup>		126.12		O4 <sup>ii</sup> -Pb1-O3 <sup>i</sup>	49.32
$O1\text{-}Pb1\text{-}O3^{i}$	154.4(3)		C1-01-I	Pb1		89.1(6)		C1-O2-Pb1	99.4(6)
C8-O3-Pb1 <sup>ii</sup>	86.5(6)		C8-04-I	Pb1 <sup>ii</sup>		98.7(6)			

Symmetry codes: <sup>i</sup> x-1/2, -y+5/2, -z+1/2; <sup>ii</sup> x+1, -y+5/2, -z+1; <sup>iii</sup> x+1/2, y+1/2, -z+1/2; <sup>iv</sup> x-1/2, y-1/2, -z+1/2 for 1; <sup>i</sup> -x, y-1/2, -z+3/2; <sup>ii</sup> -x, y+1/2, -z+3/2 for 2.

D-H····A	d(D-H) / nm	$d(\mathbf{H}\cdots\mathbf{A})$ / nm	$d(\mathbf{D}\cdots\mathbf{A})$ / nm	$\angle$ (DHA) / nm
		1		
06-H6…01 <sup>ix</sup>	0.085	0.189	0.274 1(6)	174.2
$O7-H7A\cdots O10^{v}$	0.085	0.241	0.288 9(4)	116
O7−H7B····O2 <sup>vii</sup>	0.085	0.199	0.281 9(6)	164.8
O8−H8A…O3 <sup>viii</sup>	0.085	0.192	0.275 2(5)	164.9
08-H8B····09	0.085	0.203	0.281 5(6)	150.28
09-H9C…04 <sup>vii</sup>	0.086	0.187	0.272 6(6)	178.5
010-H10C…09 <sup>vi</sup>	0.085	0.209	0.285 0(6)	149.4
010-H10D09 <sup>vii</sup>	0.085	0.21	0.285 0(6)	147.4
		2		
07–H7A····05 <sup>iii</sup>	0.086	0.226	0.302 8(11)	148.3
$O7-H7B\cdots O6^{iv}$	0.085	0.195	0.279 6(11)	170.8
06–H6…04 <sup>v</sup>	0.082	0.190	0.271 1(10)	169.1

表 3 化合物 1 和 2 的氢键参数 Table 3 Hydrogen bond parameters for compounds 1 and 2

Symmetry codes: v - x + 3/2, -y + 3/2, z - 1/2; vi x - 1/2, y - 1/2, -z + 3/2; vii - x + 3/2, y - 1/2, z; viii - x + 1, -y + 2, -z + 1, ix - x + 1, y, -z + 1/2 for 1; iii - x + 1, y - 1/2, -z + 3/2; iv x, -y + 3/2, z + 1/2; v - x + 1, -y + 2, -z + 1 for 2.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 化合物1的晶体结构

化合物1结晶于正交晶系Pbca空间群,其不对称结构单元包含1个金属Cd离子,1个脱氢的配体L<sup>2-</sup>负离子,以及2个配位水分子、1个结晶水分子和1个占有率为0.5的结晶水。中心Cd(II)离子处于{CdO<sub>7</sub>}的变形七配位结构的中央,其中4个氧原子(O1、O2、O3、O4)分别来自2个配体L<sup>2-</sup>中的羧基,1个氧原子(O6)来自第3个配体上的羟基,剩下的2个氧原子(O7、O8)则来自2个配位的水分子,如图1所示。该化合物中的Cd-O键长为0.227 2~0.241 3 nm之间,与文献报道中的Cd-O键长相符<sup>[17]</sup>。晶体结构中,较为少见地出现了脂肪羟基与金属镉离子的配

位作用,其Cd-O键长略短于羧基与镉离子间的键长 但长于配位水分子与镉离子间的键长,说明该结构 中的镉离子稳定性并不高,存在被强配位基团如巯 基替代的可能。

Cd(II)离子与周围的7个氧原子形成{CdO<sub>7</sub>}金属 节点后起到了连接配体的作用,沿晶体学b轴观察, 配体通过2个羧基和1个羟乙氧基上的羟基,以三 齿的形式连接这些金属节点,并且在晶体学ac平面 上以ABAB模式交替排列,形成了二维延伸的配位 结构。金属节点上延伸的配体沿晶体学ab平面将 各个平面进一步连接,形成了在三维空间伸展的网 络结构,如图2所示。固态下沿晶体学c轴观察,能 够发现化合物1中存在双重穿插结构,这一穿插导 致化合物1中不存在大的孔穴结构,溶剂水分子被



Symmetry codes: <sup>i</sup> *x*+1/2, *y*+1/2, *-z*+1/2; <sup>ii</sup> *x*+1/2, *-y*+5/2, *-z*+1

图1 化合物1的30% 椭球度的不对称结构图 (a)和中心金属的配位环境 (b)

Fig.1 ORTEP structure of compound 1 with thermal ellipsoid 30% probability level (a) and coordination environment of Cd(II) (b)





二重穿插后的狭小孔穴所包围,形成了沿晶体学*c* 轴排列的一维水链,如图3所示。

第11期



图 3 沿晶体学 c 轴观察到的二重穿插三维结构及溶剂 水分子的分布图

Fig.3 Double interpenetrating topological structure and water molecules in compound 1 viewed along c axis

化合物1中存在较多的氢键相互作用,这些相 互作用将{CdO<sub>7</sub>}结构单元和溶剂水固定在一起,起 到了稳定晶体结构的作用。如图4所示,配位水分



Symmetry codes: <sup>ii</sup> x+1/2, -y+5/2, -z+1, <sup>v</sup> -x+3/2, -y+3/2, z-1/2, <sup>vii</sup> -x+3/2, y-1/2, z, <sup>viii</sup> -x+1, -y+2, -z+1, <sup>ix</sup> -x+1, y, -z+1/2

- 图4 化合物1的晶体中{CdO<sub>7</sub>}结构单元之间及其与 溶剂水之间的氢键作用
- Fig.4 Hydrogen bonds between {CdO<sub>7</sub>} units and the solvent water in crystal of compound **1**

报

子(07和08)分别通过一组氢键作用(07-H7B···O2"i 和08-H8B···O3"ii)将相邻的{CdO<sub>7</sub>}结构单元相互连 接成整体,同时各自通过另一组氢键作用(07-H7A ···O10<sup>°</sup>和08-H8A···O9)连接并固定晶体中的溶剂 水分子(010和09)。溶剂水分子 09则同时存在 2个 与来自不同{CdO<sub>7</sub>}结构单元上的04之间的氢键相 互作用(09-H7C···O4<sup>ii</sup>和09-H7D···O4<sup>vii</sup>)。这些氢 键作用稳定了晶体的内部结构,限制了溶剂水分子 的热运动,使形成的水链和双重穿插的框架之间保 持稳定。

#### 2.2 化合物2的晶体结构

固态下,化合物2结晶于单斜晶系 P2,/c空间 群,其不对称结构单元中包含1个金属 Pb(II)离子,1 个负二价的配体L<sup>2-</sup>,以及1个配位水分子。与化合 物1相比,化合物2中没有溶剂水的存在,也没有羟 基与金属离子中心的配位键合作用,仅有羧基与金 属离子的配位作用。与化合物1相似的是,中心Pb (II)离子也与7个氧原子相连,处于{PbO<sub>7</sub>}变形七配位 结构的中央,其中6个氧原子(O1、O2、O3、O4、O1"和 O2")分别来自4个配体上的4个不同配位齿数的羧 基(O1、O2所在的羧基为三齿,O3和O4所在的羧基 为单齿),另一个氧原子(O7)来自配位水分子,如图5 所示。配位水分子利用2组氢键作用(O7-H7A… O5" 和O7-H7B…O6")将相邻的配体分子上的羟乙 氧基结构拉近,限制了柔性的羟乙氧基的热运动。 与此同时,配体上的羟乙氧基上的羟基也与相邻配 体的羧基形成氢键作用(O6-H6B…O4"),这些氢键 相互作用使化合物2中配体的柔性链结构相互交织 在一起,提高了晶体的稳定性,氢键相互作用如图6 所示。



Symmetry codes: i -*x*, *y*-1/2, -*z*+3/2, <sup>vi</sup> -*x*, -*y*+1, -*z*+1, <sup>vii</sup> -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1 图 5 化合物 2的不对称结构单元和 Pb(II)周围的配位环境 Fig.5 Asymmetric unit of compound 2 and coordination environment of Pb(II)

与化合物1中金属节点被配体相互键合而连接的方式不同的是,相邻的2个Pb离子通过配体上的三齿羧基上的氧原子(01和02)桥联成{Pb,0,}。的铅-



Symmetry codes: <sup>iii</sup> -*x*+1, *y*-1/2, -*z*+3/2, <sup>iv</sup> *x*, -*y*+3/2, *z*+1/2, <sup>v</sup> -*x*+1, -*y*+2, -*z*+1

图 6 化合物 2 中的氢键相互作用 Fig.6 H-bonds in compound 2



氧一维链状结构(图7),这些链状结构之间进一步通

过链中配体上单齿的羧基与Pb(II)金属间的配位键



Fig.7 One-dimensional Pb-O chain structure in compound 2



图8 沿晶体学c轴观察到的化合物2的三维结构

Fig.8 3D framework in compound 2 viewed along c axis

2的三维结构中不存在孔穴和隧道,其Pb-O键长为 0.239 9~0.274 3 nm 之间,与文献报道中的Pb-O键 长相符<sup>[26]</sup>。

#### 2.3 化合物1和2的粉末衍射

为验证化合物1和2的合成条件所产生的是单一的固相产物,我们收集所得到的化合物1和2的 晶体颗粒并分别研磨后进行X射线粉末衍射测试, 将其结果与1和2的单晶模拟粉末衍射数据对比。 如图9所示,化合物1和2的固体粉末衍射与单晶模 拟数据一致,说明其合成条件所产生的均为单一固 体晶相且与X射线单晶衍射所测结果一致。



图 9 化合物 1 和 2 的粉末衍射与其模拟图 Fig.9 XRD patterns and simulated patterns of compounds 1 and 2

#### 2.4 化合物1和2的固体荧光发射性质

基于上述结果,采用化合物1和2的晶体研磨 粉末能够研究配位化合物的荧光发射性质并能与 配体进行对比。在测试中经过条件优化,选定360 nm的激发波长,在380~600 nm范围测定了化合物1 和2及配体 Me,L的固态荧光发射性质(图10)。结果



图 10 化合物 1 和 2 及配体 Me<sub>2</sub>L 的固态荧光发射对比图

Fig.10 Fluorescence spectra of compounds  $1,\,2$  and ligand  $$\rm Me_2L$$ 

显示,相对于配体,化合物1的荧光发射有40 nm的 红移,而2的荧光发射有65 nm的红移。

#### 3 结 论

我们通过引入5-(2-羟乙氧基)间苯二甲酸二甲 酯(Me<sub>2</sub>L)作为配位前驱物,在水热条件下原位发生 水解-配位作用,分别与乙酸镉和乙酸铅构筑了2种 新型的三维金属有机框架化合物1和2。荧光测试 表明化合物1和2都具有很好的荧光性质,且与配 位前相比具有较强的红移现象。

#### 参考文献:

- [1] Zheng X D, Lu T B. CrystEngComm, 2010,12:324-336
- [2] Cui Y J, Yue Y F, Chen B L. Chem. Rev., 2012,112:1126-1162
- [3] Jiang H L, Xu Q. Chem. Commun., 2011,47(12):3351-3370
- [4] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, et al. Chem. Rev., 2012,112(2): 1126-1162

- [5] Shultz A M, Sarjeant A A, Farha O K, et al. J. Am. Chem. Soc., 2011,133(34):13252-13255
- [6] LI Xin-Wei(李欣玮), WANG Peng(王鹏), ZHAO Ying(赵营), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2014,30 (6):1361-1366
- [7] WANG Peng(王鹏), ZHAO Jing-Jing(赵静静), WANG Zhong -Wei(王忠卫), et al. Chinese J. Org. Chem.(有机化学), 2011, 31(5):757-761
- [8] Zhang L N, Zhang C, Zhang B, et al. CrystEngComm, 2015, 17:2837-2846
- [9] Singh R, Bharadwaj P K. Cryst. Growth Des., 2013,13:3722-3733
- [10]Gu J Z, Cui Y H, Liang X X, et al. Cryst. Growth Des., 2016, 16:4658-4670
- [11]CHEN Jin-Wei(陈金伟), LI Yu(黎彧), ZOU Xun-Zhong(邹 训重), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2019, 35(3):505-514
- [12]Ebrahimipour S Y, Sheikhshoaie I, Mohamadi M, et al. Spectrochim. Acta Part A, 2015,142:410-22
- [13]Sun A H, Pan J, Han S D, et al. *Inorg. Chem.*, 2017,56(22): 13785-13793
- [14]Yang X K, Chang M N, Hsing J F, et al. J. Mol. Struct., 2018, 1171:340-348
- [15]Trivedi M, Ujjain S K, Sharma R K, et al. New J. Chem., 2014,38(9):4267-4274

[16]LIU Lu(刘露), LI Ying(李英), WANG Jian-Ji(王键吉), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2019,35(3):546-552

报

- [17]WANG Peng(王鹏), LI Ying(李莹), YANG Wen-Bin(杨文斌), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2012,28 (11):2301-2305
- [18]WANG Zhong-Wei(王忠卫), ZHONG Xu-Shi(钟旭世), WANG Peng(王鹏), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学 学报), 2011.27(8):1581-1585
- [19]Wang P, Zhang Y J, Qin J. J. Mol. Struct., 2015,1083:95-100
- [20]Tonigold M, Hitzbleck J, Bahnmüller S, et al. Dalton Trans., 2009(8):1363-1371
- [21]Tonigold M, Volkmer D. Inorg. Chim. Acta, 2010, 363(15): 4220-4229
- [22]WANG Peng(王鹏), YIN Hang(股航), JI Wen-Peng(纪文 朋). Guangzhou Chemical Industry(广州化工), 2015,43(20): 59-60
- [23]Sheldrick G M. SADABS, A Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 2008.
- [24]Sheldrick G M. Acta Crystallogr. Sect. A, 2015, A71:3-8
- [25]Sheldrick G M. Acta Crystallogr. Sect. C, 2015, C71:3-8
- [26]SHAO Chen-Hui(邵辰辉), WANG Zhi-Xiang(王智香), REN Yi-Xia(任宜霞). Journal of Yanan University: Nat. Sci. Ed.(延安大学学报:自然科学版), 2019,38(1):42-46